



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 16 274 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 09 K 5/04
F 25 B 1/00

⑳ Aktenzeichen: P 41 16 274.9
㉔ Anmeldetag: 17. 5. 91
㉔3 Offenlegungstag: 19. 11. 92

DE 41 16 274 A 1

㉔1 Anmelder:

Forschungszentrum für Kältetechnik und
Wärmepumpen GmbH, 3000 Hannover, DE

㉔4 Vertreter:

Kuhnen, R., Dipl.-Ing.; Wacker, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Fürniß, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Hübner, H., Dipl.-Ing.,
Rechtsanw.; Röß, W., Dipl.-Ing.Univ., 8050 Freising;
Kaiser, J., Dipl.-Chem.Univ.Dr.rer.nat., 8000
Muenchen; Brandl, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,
8050 Freising

㉔2 Erfinder:

Kruse, Horst, Prof. Dr.-Ing., 3008 Garbsen, DE;
Hesse, Ulrich, Dr.-Ing., 3000 Hannover, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔5 Kältemittel

㉔5 Ein umweltfreundliches Kältemittel für Kältemaschinen
oder Wärmepumpen besteht aus einem Gemisch aus CO₂
und mindestens einem teilfluorierten Kohlenwasserstoff. Es
ist als Ersatzstoff für die bekannten Kältemittel aus Fluor-
chlorkohlenwasserstoffen, insbesondere für das Kältemittel
CHClF₂ (R 22) und damit gleichzeitig für das Kältemittel (R
502), sowie für das Kältemittel CF₃Br (R 13, B 1) verwendbar.

DE 41 16 274 A 1

Die Erfindung betrifft ein Kältemittel gemäß Patentanspruch 1. Sie betrifft insbesondere ein Kältemittel für Kältemaschinen und Wärmepumpen, das umweltfreundlich ist.

Im Stand der Technik wurden Gemische halogenierter Kohlenwasserstoffe als Kühlmittel vorgeschlagen, die ein relativ niedriges Ozon-Abbaupotential ODP (ozone depletion potential) besitzen (US-A 48 10 403). Diese bestehen aus einem ternären Gemisch aus halogenierten Kohlenwasserstoffen mit niedrigem, mittlerem und hohem Siedepunkt. Jedoch enthalten diese bekannten Gemische Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die Ozon abbauen und daher umweltschädlich sind. Die bekannten ternären Gemische sind als Ersatz für das viel verwendete Kältemittel CCl_2F_2 (R 12) vorgeschlagen worden.

Ein gebräuchliches Kältemittel für Kältemaschinen oder Wärmepumpen ist Ammoniak, das insofern umweltfreundlich ist, als sein Ozon-Abbaupotential ODP 0 beträgt. Es weist jedoch den Nachteil auf, daß es toxisch und brennbar ist. Ferner ist sein Geruch sehr durchdringend und reizt die Schleimhäute, so daß es beim Austreten aus der Kältemaschine oder Wärmepumpe ein hohes Panik-Risiko beinhaltet und daher nur mit erheblichem Aufwand in der Gebäudetechnik einsetzbar ist. Schließlich darf es nicht mit Buntmetallen, z. B. Kupfer, verwendet werden, da es mit diesen chemische Verbindungen bildet und sie daher zerstört. Es sind also geschweißte Stahlkonstruktionen nötig, welche die Kältemaschinen oder Wärmepumpen übermäßig verteuern.

Aus der DE-C 31 41 202 sind Kältemittel zur Kälteerzeugung mit Kompressionskühlaggregaten bekannt, die aus einem Gemisch aus mindestens vier Komponenten bestehen. Diese sind in der Regel Fluorchlorkohlenwasserstoffe; als eine Komponente kann auch CO_2 verwendet werden. Diese bekannten Kältemittel sind daher äußerst umweltschädlich, da sie ein hohes Ozon-Abbaupotential ODP besitzen.

In der Vergangenheit wurde CO_2 als Kältemittel eingesetzt. Wegen des ungünstigen Tripelpunktes und der ungünstigen Drucklage ist es jedoch mit Aufkommen der FCKW als Kältemittel bedeutungslos geworden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Kältemittel für Kältemaschinen oder Wärmepumpen zur Verfügung zu stellen, das umweltfreundlich und im Gebrauch leicht und gefahrlos handhabbar ist.

Diese Erfindung wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die erfindungsgemäßen Gemische aus CO_2 und teilfluorierten Kohlenwasserstoffen haben vor allen Dingen folgende Vorteile:

1. Die Siedelage läßt sich je nach Zusammensetzung in gewissen Grenzen variieren. Somit ist ein derartiges Kältemittelgemisch, abhängig von Zusammensetzung und den Siedepunkten der gewählten Gemischkomponenten, ein verfügbarer Ersatzstoff für unterschiedliche chlorhaltige Kältemittel wie zum Beispiel CHClF_2 (R 22), für die bisher noch keine brauchbaren Ersatzstoffe bekannt waren;

2. Die Mischung von CO_2 mit einem oder mehreren brennbaren Arbeitsstoffen, sowie die Mischung von CO_2 mit einem oder mehreren brennbaren und gleichzeitig mit einem oder mehreren nicht brennbaren teilfluorierten Kohlenwasserstoffen kann ein Gemisch ergeben, das selbst nicht brennbar ist;

3. Das vorgeschlagene Kältemittel besitzt kein Ozon-Abbaupotential, das heißt, der Wert für ODP ist 0;

4. Es ist bekannt, daß viele Fluorchlorkohlenwasserstoffe ein sehr hohes Treibhauspotential GWP besitzen und somit die Erwärmung der Atmosphäre, die durch den zunehmenden Gehalt an CO_2 ständig vergrößert wird, unverhältnismäßig erhöhen. Dagegen ist der Wert für das Treibhauspotential GWP bei den erfindungsgemäß eingesetzten teilfluorierten Kohlenwasserstoffen deutlich niedriger als etwa für das Kältemittel CCl_2F_2 (R 12). Dies gilt insbesondere für die Kältemittel CHF_2-CH_3 (R 152a) und CH_2F_2 (R 32), die aber wegen ihrer Brennbarkeit als reine Kältemittel nicht einsetzbar sind. Auch die vollständig fluorierten Kohlenwasserstoffe $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ (R 218) und C_4F_8 (R 318) besitzen ein hohes Treibhauspotential GWP und sind daher erfindungsgemäß weniger bevorzugt. Durch das geringe direkte Treibhauspotential des CO_2 , das um 1–3 Zehnerpotenzen unter dem der teilfluorierten Kohlenwasserstoffe liegt, ergeben sich mit dem erfindungsgemäßen Kältemittelgemisch Ersatzstoffe, die hinsichtlich ihres direkten Treibhauspotentials günstiger sind als die jeweiligen reinen teilfluorierten Kohlenwasserstoffe;

5. CO_2 ist ein seit langem bekannter, nicht toxischer, nicht brennbarer Ersatzstoff. Sein Einsatz kann damit sofort erfolgen und bedarf keiner langwierigen und kostenintensiven toxikologischen Untersuchungen.

Der Gegenstand des Anspruchs 2 besitzt den Vorteil, daß die darin genannten teilfluorierten Kohlenwasserstoffe ein niedriges Treibhauspotential GWP besitzen. Diese sind im einzelnen CHF_3 (R 23), CH_2F_2 (R 32), CHF_2-CH_3 (R 152a), $\text{CHF}_2-\text{CH}_2\text{F}$ (R 143), CF_3-CH_3 (R 143a), $\text{CHF}_2-\text{CHF}_2$ (R 134), $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$ (R 134a), CF_3-CHF_2 (R 125) und/oder $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_3$ (R 227).

Bevorzugte Kältemittelgemische gemäß der Erfindung enthalten einen Gehalt von 1–99, insbesondere 4–80, Gewichtsprozent CO_2 und 99–1, insbesondere 96–20, Gewichtsprozent an teilfluorierten Kohlenwasserstoffen.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, wurde als Ersatz für den FCKW CCl_2F_2 (R 12) mit befriedigenden Eigenschaften bereits das Kältemittel $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$ (R 134a) entwickelt. Dagegen ist es im Stand der Technik nicht gelungen, das in großem Maßstab eingesetzte Kältemittel CHClF_2 (R 22) durch einen umweltfreundlicheren Ersatzstoff zu ersetzen, denn die Siedelage für R 22 ist 10–20 K tiefer als für R 12.

R 22 wird zur Zeit noch selbst als Ersatzstoff für das Kältemittel R 502 eingesetzt, bei dem es sich um ein azeotropes Gemisch aus CHClF_2 (R 22) und C_2ClF_5 (R 115) handelt. Wegen seines noch vorhandenen ODP wird der Einsatz in Neuanlagen und die Produktion von R 22 ab dem Jahr 2000 in der Bundesrepublik verboten.

Auch für das seltener eingesetzte Kältemittel CF_3Br (R 13 B1), das wegen seines Brom-Anteils ein extrem hohes ODP aufweist, fehlt bisher ein geeigneter Ersatzstoff.

Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, daß das erfindungsgemäße Gemisch aus CO_2 und mindestens einem teilfluorierten Kohlenwasserstoff sich gut als Ersatzmittel für das Kältemittel R 22 und damit auch für das Kältemittel R 502 eignet.

Bevorzugt für diesen Zweck sind die Kältemittelge-

mische gemäß Patentanspruch 5, wobei besonders bevorzugt solche sind, die neben CO_2 $\text{CHF}_2\text{—CH}_3$ (R 152a), CF_3CH_2 (R 134a) und/oder $\text{CHF}_2\text{—CHF}_2$ (R 134) enthalten. Diese Kältemittel stellen einen nicht toxischen, nicht brennbaren Ersatzstoff mit befriedigender Siedelage, gutem Materialverhalten und guten umweltrelevanten Eigenschaften dar.

Als besonders bevorzugt haben sich die folgenden Gemische erwiesen: 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75–96 Gewichtsprozent $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ (R 134a); 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75–96 Gewichtsprozent $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ (R 152a) (die beiden letzteren besonders als Ersatz für die Kältemittel R 22 und R 502); 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent R 32, 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent R 143a, 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent R 125, und 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 25–70 Gewichtsprozent R 32 und 25–50 Gewichtsprozent R 125; (die letzteren vier besonders als Ersatz für das Kältemittel CF_3Br (R 13 B1)).

Allgemein eignen sich als Ersatz für das Kältemittel CF_3Br (R 13 B1) Gemische, in denen neben CO_2 CH_2F_2 (R 32), $\text{CF}_3\text{—CH}_3$ (R 143a) und/oder $\text{CF}_3\text{—CHF}_2$ (R 125) vorliegen.

Wie oben erläutert wurde, beträgt das Ozonabbaupotential ODP für CO_2 und die erfindungsgemäß eingesetzten teilfluorierten Kohlenwasserstoffe 0, während es für CHClF_2 (R 22) 0,05 für das azeotrope Gemisch aus CHClF_2 mit C_2ClF_5 (R 502) 0,2, für CCl_2F_2 (R 12) 0,9, und für CF_3Br (R 13 B1) 10 beträgt (ODP für CCl_3F = 1). Ebenso ist die atmosphärische Lebensdauer und damit das direkte Treibhauspotential der erfindungsgemäß eingesetzten Kältemittel deutlich geringer als das der Fluorchlorkohlenwasserstoffe FCKW.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1:

Kältemittel bestehend aus 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75 bis 96 Gewichtsprozent $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$ (R 134a).

R 134a ist ein inzwischen bekannter, akzeptierter und weitgehend untersuchter Ersatzstoff für das Kältemittel R 12. Die Serienproduktion von Komponenten für dieses Kältemittel läuft z. Zt. an.

Durch die Mischung mit CO_2 kann nun auch ein Ersatzkältemittel mit einer Siedelage wie R 22 und R 502 bereitgestellt werden, ohne daß langwierige toxikologische Untersuchungen erforderlich sind.

Beispiel 2:

Kältemittel bestehend aus 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75–96 Gewichtsprozent $\text{CHF}_2\text{—CH}_3$ (R 152a).

R 152a ist ein seit langem produzierter und bekannter Stoff mit einer Siedelage wie R 12. Gegenüber R 134a weist R 152a den Vorteil auf, daß es über ein deutlich niedrigeres Treibhauspotential (GWP) verfügt. Nachteilig ist die Brennbarkeit des reinen R 152a.

Durch die Mischung von R 152a mit CO_2 kann nun auch ein Ersatz-Kältemittel für R 22 und R 502 sofort bereitgestellt werden, das bei reduzierter Brennbarkeit über ein minimales Treibhauspotential (GWP) verfügt.

Patentansprüche

1. Kältemittel für Kältemaschinen oder Wärmepumpen, bestehend aus einem Gemisch aus CO_2 und mindestens einem teilfluorierten Kohlenwasserstoff.
2. Kältemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der teilfluorierter Kohlenwasserstoff CHF_3 (R 23), CH_2F_2 (R 32), $\text{CHF}_2\text{—CH}_3$ (R 152a), $\text{CHF}_2\text{—CH}_2\text{F}$ (R 143), $\text{CF}_3\text{—CH}_3$ (R 143a), $\text{CHF}_2\text{—CHF}_2$ (R 134), $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$ (R 134a), $\text{CF}_3\text{—CHF}_2$ (R 125) und/oder $\text{CF}_3\text{—CHF—CF}_3$ (R 227) ist.
3. Kältemittel nach Anspruch 1 und/oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1–99 Gewichtsprozent CO_2 und 99–1 Gewichtsprozent an teilfluoriertem Kohlenwasserstoff.
4. Kältemittel nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 4–80 Gewichtsprozent CO_2 und 96–20 Gewichtsprozent an teilfluoriertem Kohlenwasserstoff.
5. Kältemittel nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß der teilfluorierter Kohlenwasserstoff CH_2F_2 (R 32), $\text{CF}_3\text{—CH}_3$ (R 143a) und/oder $\text{CF}_3\text{—CHF}_2$ (R 125) ist.
6. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75–96 Gewichtsprozent $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$ (R 134a).
7. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 4–25 Gewichtsprozent CO_2 und 75–96 Gewichtsprozent $\text{CHF}_2\text{—CH}_3$ (R 152a).
8. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent CH_2F_2 (R 32).
9. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent $\text{CF}_3\text{—CH}_3$ (R 143a).
10. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 5–50 Gewichtsprozent CO_2 und 50–95 Gewichtsprozent $\text{CF}_3\text{—CHF}_2$ (R 125).
11. Kältemittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 5–50 Gewichtsprozent CO_2 , 25–70 Gewichtsprozent CH_2F_2 (R 32) und 25–50 Gewichtsprozent $\text{CF}_3\text{—CHF}_2$ (R 125).
12. Verwendung eines Kältemittels nach Anspruch 4 als Ersatz für das Kältemittel CHClF_2 (R 22) oder R 502 (azeotropes Gemisch aus CHClF_2 (R 22) und C_2ClF_5 (R 115)), dadurch gekennzeichnet, daß der teilfluorierter Kohlenwasserstoff $\text{CHF}_2\text{—CH}_3$ (R 152a), $\text{CHF}_2\text{—CH}_2\text{F}$ (R 143), $\text{CHF}_2\text{—CHF}_2$ (R 134), $\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$ (R 134a) und/oder $\text{CF}_3\text{—CHF—CF}_3$ (R 227) ist.
13. Verwendung eines Kältemittels nach Anspruch 6 oder 7 als Ersatz für das Kältemittel CHClF_2 (R 22) oder (R 502) (azeotropes Gemisch aus CHClF_2 (R 22) und C_2ClF_5 (R 115)).
14. Verwendung eines Kältemittels nach einem der Ansprüche 8–11 als Ersatz für das Kältemittel CF_3Br (R 13 B1).

— Leerseite —